

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-120649

(43)Date of publication of application : 22.09.1981

(51)Int.Cl.

C07C 87/64

C07C121/48

// H01B 1/12

H01L 35/24

(21)Application number : 55-022958

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.02.1980

(72)Inventor : MISUMI SOICHI  
SAKATA YOSHIMITSU  
NATSUME FUMITSUGU  
ENOKI TOSHIAKI

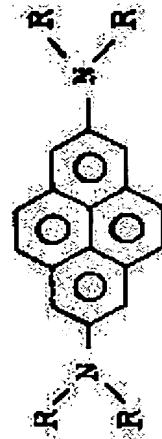
## (54) 2,7-BIS DIALKYLAMINO PYRENE-TETRACYANOQUINODIMETHAN COMPLEX

## (57)Abstract:

NEW MATERIAL: The titled complex expressed by the formula (R is alkyl).

USE: An electrically conductive material and a material for a heat-sensitive sensor, etc.

PROCESS: A hot tetracyanoquinodimethan solution in acetonitrile is dropped to a hot solution of 2,7-bis (dimethylamino)pyrene in acetonitrile, and the deposited precipitate is filtered. The resultant precipitate is then washed with acetonitrile to afford the complex of the formula.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# BEST AVAILABLE COPIE

일본공개특허공보 소56-120649호

[첨부그림 1]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑩ 公開特許公報 (A) 昭56-120649

④Int. Cl.  
 C 07 C 87/64  
 121/48  
 // H 01 B 1/12  
 H 01 L 35/24

識別記号  
 場内整理番号  
 7118-4H  
 7731-4H  
 6730-5E  
 6603-5F

④公開 昭和56年(1981)9月22日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレン-1-テトラシアノキノジメタン錯体

⑥発明者 夏目文嗣  
 和歌山市西小二里三丁目2番21号

⑦特 願 昭55-22958

⑦発明者 横敏明

⑧出 願 昭55(1980)2月26日

岡崎市明大寺町字坂下11番地72

⑨発明者 三角莊一

⑩出願人 三菱化成工業株式会社

豊中市緑丘一丁目18番3号

東京都千代田区丸の内2丁目5

⑪発明者 坂田祥光

番2号

吹田市桃山台一丁目1番

⑫代理人 弁理士 長谷川一 外1名

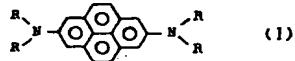
## 明細書

### 1 発明の名称

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレン-1-テトラシアノキノジメタン錯体

### 2 特許請求の範囲

#### (1) 一般式(I)



(式中 R はアルキル基を表わす)

で示される 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンとテトラシアノキノジメタンとのノン錯体

### 3 発明の詳細な説明

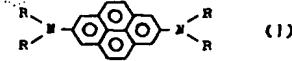
本発明は 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンとテトラシアノキノジメタンとのノン錯体に関するものである。

近年、テトラシアノキノジメタン(以下 TONAQ といふ)をアクセプターとする電荷移動錯体が高い導電性を示すことが見出され、各種のドナ

ーとの組合せによる TONAQ 錯体の研究がなされているが、その多くは、比抵抗が導度の低下と共に増加する、いわゆる半導体的挙動を示すものである。

本発明者等は、TCNQ 錯体に通じた各種ドナーについて検討を行ない、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンと TONAQ とのノン錯体が、他の多くの錯体と異り、比抵抗が導度の低下と共に減少する、いわゆる金属的有機化合物の性質を示すことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の發明は、一般式(I)



(式中 R はアルキル基を表わす)

で示される、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンと TONAQ とのノン錯体である。

一般式(I)における R(アルキル基)としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等の低級アルキル基が挙げられる。

# BEST AVAILABLE COPY

[첨부그림 2]

本発明の TCHQ 錠体は、抵抗値がかなり低く、又、例えば 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレン-TCHQ 錠体では、類似化合物のテトラメチル-2-フェニレンジアミンや N,N-ジアミノビレンの TCHQ との錠体が、当量低下と共に抵抗が増加する事とは異なり、当量低下と共に比抵抗の値は低下し、いわゆる金属的有機化合物の挙動を示す。

従つて、本発明の TCHQ 錠体は、導電材料や感熱センサー等の材料としてきわめて有用である。

本発明の TCHQ 錠体は、通常の TCHQ 錠体の製造方法により製造することができる。

例えば、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンのアセトニトリル溶液と TCHQ のアセトニトリル溶液を混合することにより、錠体の結晶が生成する。

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンは斬乳化化合物であり、例えば参考例に記載した方法により製造できる。

## 量 2.0 フム(定量的)

2,7-ジアジドカルボエル-[2,2]メタシクロファン 6.4 フム(2.0 mmol)を加熱還流している黒水ベンゼン 5 ml に加え、4時間煮沸する。冷却後、酸塩酸ナトリウムを加え、1時間加熱還流する。ベンゼンを留去し、析出する褐色固体をろ別し、ろ液に水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性とし、析出する沈殿をろ別水洗すると 2,7-ジアミノ-[2,2]メタシクロファン 2.0 フム(収率 44%)が得られた。

2,7-ジアミノ-[2,2]メタシクロファン

NMRスペクトル( $CDCl_3$ ) δ: 6.40(s,  $J=1.5Hz$ , #B)  
4.06(s,  $J=1.5Hz$ , 2H), 3.2(br,s,  
#B), 2.91と2.06(AB,  $J=2.5Hz$ ,  
#B) ppm

## 参考例 2 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレンの製造

2,7-ジアミノ-[2,2]メタシクロファン 2.0 フム(0.15 mmol)をリン酸トリメチルナトリウムとかし、窒素気流下約120℃で10時間煮拌し、冷却後水酸化ナトリウムヨウの水(2

特開昭56-120649(2)

参考例 1 2,7-ジアミノ-[2,2]メタシクロファンの製造

2,7-ジホルミル-[2,2]メタシクロファン 2.0 フム(2.2 mmol)をアセトン 50 ml に溶解し、三酸化クロムヨウの酸版(酸濃度 2.2 M + 水 10 ml)溶液を氷冷下に滴下し、滴下終了後室温で2時間搅拌した。水を加えて生成する沈殿をろ取、水洗した。2,7-ジカルボキシ-[2,2]メタシクロファン 1.310 g(収率 92%)が得られた。

2,7-ジカルボキシ-[2,2]メタシクロファン

IRスペクトル: 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O)

2,7-ジカルボキシ-[2,2]メタシクロファン 6.4 フム(2.2 mmol)をオニルクロリド 2.0 ml と混合し、4時間加熱還流し、減圧下オニルクロリドを留去する。テトラヒドロファン 2.0 ml を加え、氷冷下ナトリウムアジド 0.35 g の水(2 ml)溶液を滴下し、1時間搅拌する。水を加えると 2,7-ジアジドカルボニル-[2,2]メタシクロファンが沈殿する。収率

4.0 フム(定量的) 滴液を加え、80~100℃で1時間搅拌する。ベンゼンで抽出し、ベンゼン層を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ベンゼンを留去後、アルミナショートカラム(溶媒ベンゼン)でろ過し、ベンゼンを留去し、エタノールから再結晶すると 2,7-ビス(ジメチルアミノ)-4,5,9,10-テトラヒドロビレン 2.0 フム(収率 50%)が得られた。

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-4,5,9,10-テトラヒドロビレン

NMRスペクトル( $CDCl_3$ ) δ: 6.54(s, #B), 2.86(s,  
#B), 2.72(s, 1/2B) ppm

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-4,5,9,10-テトラヒドロビレン 2.0 フムと 2,5-バラジウム-1-酢酸(0.05 g)を、デカリニン油中、窒素気流下、10時間加熱還流する。ベンゼンを加え、バラジウム-1-酢酸をろ別し、ろ液から4種定塩酸で抽出し、塩酸相を水酸化ナトリウムでアルカリ性とし、塩化メチレンで抽出する。塩化メチレン相を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥を留去し、シリカゲルカラムクロ

# BEST AVAILABLE COPY

[첨부그림 3]

マトグラフにより分離すると、2,フーピス(ジメチルアミノ)ビレン<sup>1</sup> (収率20%)が得られる。

2,フーピス(ジメチルアミノ)ビレン

無色プリズム状結晶

溶液は螢光を有する

マススペクトル  $m/e$  228

IRスペクトル(CDC<sub>2</sub>)  $\delta$ : 7.28(8, s, NH), 7.33(8,

8H), 7.17(8, 12H) ppm

D.P. 223~227(エタノール再結晶エーテル→キサン再結)

UVスペクトル(エタノール)  $\lambda_{max}$  289nm (ε/31000)

310nm (ε 13000)

328nm (ε 12000)

346nm (ε 23000)

403nm (ε 2300)

元素分析(重量%) C 8.18 H 0.91 N 1.07

$\text{O}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_1$ としての計算値 83.30 6.99 9.71

分析値 83.08 6.93 9.63

実施例 2,フーピス(ジメチルアミノ)ビレン  
→ナトラシアノキノジメタン結体の製  
造

この粉末結体の比抵抗の温度依存性を測定した所、表1の様になり、比抵抗は温度の低下と共に減少し、有機半導体というよりは金属的有機化物としての性質を示す。

## 表1 比抵抗の温度依存性

温度 (°K)	比抵抗 (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
84	131.6
99	135.4
110	137.5
122	140.3
132	142.3
146	143.3
159	147.3
170	150.3
182	152.7
195	155.0
209	157.0
220	160.5
233	161.9
246	160.4
260	160.7
273	161.5

特開昭56-120649(3)

2,フーピス(ジメチルアミノ)ビレン<sup>1</sup> (ε 0.021 mm<sup>0.1</sup>) の熱アセトニトリル (3mL) 溶液に、ナトラシアノキノジメタン<sup>2</sup> (0.025 mm<sup>0.1</sup>) の熱アセトニトリル (3mL) 溶液を滴下し、析出する沈殿をろ取し、アセトニトリルで洗浄すると、2,フーピス(ジメチルアミノ)ビレン→ナトラシアノキノジメタン結体ノムが得られる。

## 暗赤色結晶

D.P. 230°C 以上(分解)

IRスペクトル 3220 cm<sup>-1</sup> (CS)

UVスペクトル(ジメチルスルホキシド)  $\lambda_{max}$ : 295, 318, 333, 349, 404, 700~900nm

元素分析(重量%) C 77.03 H 6.91 N 17.06

分析値 77.88 H 6.90 N 16.94

## 応用例

2,フーピス(ジメチルアミノ)ビレンとTCNQ のノム結体の粉末を加圧成形して比抵抗を測定した所、 $\rho = 160 \Omega \text{cm}^2$  (13°C) であつた。